

09/674167

PCT/JP99/02052

EU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16.04.99

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 7月10日

REC'D 14 JUN 1999

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第195663号

出 願 人
Applicant(s):

キレスト株式会社
中部キレスト株式会社

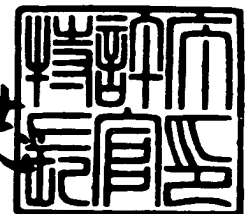
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 5月28日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3033341

【書類名】 特許願

【整理番号】 23991

【提出日】 平成10年 7月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 13/00

【発明の名称】 キレート捕捉性フィルターの製法

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 南部 信義

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市日永東3丁目3-3 中部キレスト株式会社 四日市工場内

【氏名】 伊藤 治

【特許出願人】

【識別番号】 592211194

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】 キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 596148629

【住所又は居所】 大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】 中部キレスト株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キレート捕捉性フィルターの製法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維に前記キレート形成性化合物を反応させ、該繊維にキレート形成性を与えることを特徴とするキレート捕捉性フィルターの製法。

【請求項2】 上記繊維に、架橋剤を介してキレート形成性化合物を反応させる請求項1に記載の製法。

【請求項3】 キレート形成性化合物として、下記一般式(1)で示されるアミン化合物を使用する請求項1または2に記載の製法。

【化1】

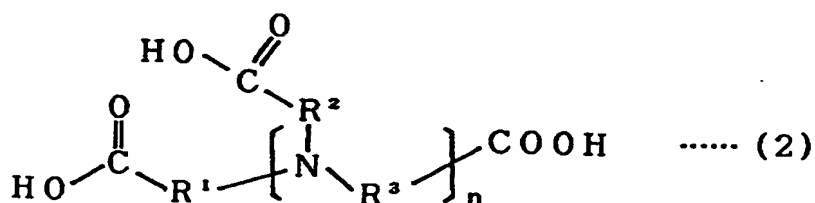


[式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、(低級)アルキル基またはG(Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一若しくは異なる基であってもよい)]

【請求項4】 前記式(1)で示されるアミン化合物が、D-グルカミン、N-メチル-D-グルカミンおよびジヒドロキシプロピルアミンよりなる群から選択される少なくとも1種である請求項3に記載の製法。

【請求項5】 キレート形成性化合物として、下記一般式(2)で示されるポリカルボン酸の酸無水物を使用する請求項1または2に記載の製法。

【化 2】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は 1~4 の整数を表わす】

【請求項 6】 前記式 (2) で示されるポリカルボン酸の無水物が、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物、ジエチレントリアミン五酢酸二無水物よりなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の製法。

【請求項 7】 分子中に酸無水物との反応性官能基を有する繊維を使用し、該繊維に、架橋剤として反応性 2 重結合を有する酸無水物を反応させた後、キレート形成性化合物を反応させる請求項 2 に記載の製法。

【請求項 8】 キレート形成性化合物として、分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基よりなる群から選択される少なくとも 1 つの基とカルボキシル基とを有する化合物を使用する請求項 7 に記載の製法。

【請求項 9】 分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基よりなる群から選択される少なくとも 1 つの基とカルボキシル基とを有する化合物として、アミノ酸、イミノ二酢酸、イミノ二こはく酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、チオグコール酸、チオリんご酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種を使用する請求項 8 に記載の製法。

【請求項 10】 前記キレート形成性官能基の下記式によって求められる導入量を 10 重量%以上とする請求項 1~9 のいずれかに記載の製法。

$$\text{導入量 (重量\%)} = \left[\frac{(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量})}{\text{反応前の繊維重量}} \right] \times 100$$

【請求項 11】 繊維が天然繊維または再生繊維である請求項 1~10 のい

ずれかに記載の製法。

【請求項 12】 繊維が合成繊維である請求項 1～10 のいずれかに記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非処理液中の金属イオンや類金属イオンと不溶性夾雑物を効率よく除去して清浄化することのできるキレート捕捉性フィルターの新規な製法に関するものであり、この方法によれば、被処理液中の除去対象となるイオンの種類に応じて、フィルターを構成する繊維に導入するキレート形成性官能基の種類を選定することにより、様々のキレート形成性イオンを効率良く捕捉することのできるフィルターを容易に得ることができる。従って、得られるフィルターは、例えば

①水性液や油性液中に含まれる銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンおよび不溶性夾雑物の捕捉（または除去）、

②水性液や油性液中に含まれるホウ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、セレン等の類金属および不溶性夾雑物の捕捉（または除去）、
等を目的として、具体的には産業排水、飲料水、食品加工用水などの他、食用油や食品加工用油などの浄化に有効に活用できる。

【0002】

【従来技術】

産業排水には様々の有害イオンが含まれていることがあり、環境汚染防止の観点からそれら金属イオンは、排水処理によって十分に除去することが必要とされる。また河川や地下水中に含まれる重金属成分も人体に悪影響を及ぼすので、これらを有効利用するに当たっては十分に配慮しなければならない。更に、食用油や食品加工油などを製造する際に水素化触媒等として混入してくる可能性のある金属についても、保存安定性および人体に悪影響を及ぼすため可及的に除去する必要がある。

【0003】

また類金属の1種であるホウ素やホウ素化合物は自然界に広く分布しており、人体にとって必須の元素であるが、反面、摂取量が多くなり過ぎると逆に悪影響を及ぼすことも確認されている。そして、河川や地下水中に含まれるホウ素成分による人為的汚染と思われる事例が報告されるにおよび、水を再利用する際の悪影響が懸念される。またホウ素以外にも、例えばヒ素やヒ素化合物は人体に有害であり、その混入が懸念される飲料用水等から可及的に除去しなければならない。

【0004】

また、用水や食品加工用水、食用油や食品加工油などとして利用する際には、上記の様な金属成分や類金属成分の他に不溶性夾雑物の除去も必要となる。

【0005】

本発明は上記の様な状況の下で、これら金属イオンや類金属イオンおよびそれらの化合物を、水あるいは食用油等の被処理液から効率よく捕捉・除去し、或いは更に、該被処理液中に含まれる不溶性夾雑物も同時に効率よく除去し清浄化することのできるフィルターを提供し、更には、該フィルターを用いて水や油などの被処理液を清浄化することのできる技術の開発を期してかねてより研究を進めている。

【0006】

従来から、用排水等の中に含まれる有害金属イオンの除去あるいは有益金属イオンの捕捉にはイオン交換樹脂が広く利用されているが、低濃度の金属イオンを選択的に吸着し分離する効果は必ずしも満足し得るものとは言えない。

【0007】

また、金属イオンとの間でキレートを形成してこれらを選択的に捕捉する性質をもったキレート樹脂は、金属イオン、特に重金属イオンに対して優れた選択捕捉性を有しているので、水処理分野での重金属の除去や捕捉などに利用されている。しかしながら、キレート樹脂の大半は単純にイミノジ酢酸などのキレート形成性官能基を導入したものであって、必ずしも満足のいくキレート形成能を示すものとはいえない。

【0008】

また通常のイオン交換樹脂やキレート形成性樹脂は、ジビニルベンゼン等の架橋剤によって剛直な三次元構造が与えられたビーズ状であり、樹脂内部への金属イオンや再生剤の拡散速度が遅いため、処理効率にも問題がある。更に、再生せずに使い捨てにするタイプのものでは、焼却処分が困難であるため、使用済み樹脂を如何に減容するかも大きな問題となってくる。

【0009】

こうしたビーズ状キレート形成樹脂の問題点を解消するものとして、繊維状あるいはシート状のキレート材が提案されている（特開平7-10925号）。この繊維状あるいはシート状のキレート材は、比表面積が大きく、金属イオンの吸・脱着点となるキレート性官能基が表面に存在するため、吸・脱着効率が高められ、更には焼却処分等も容易に行なえるなど、多くの利点を有している。しかしながら、該繊維状あるいはシート状のキレート材は、その製造法が煩雑であり、また電離性放射線を用いた方法を採用しなければならないため、設備面、安全性、製造コスト等の点で多くの問題が指摘される。

【0010】

更に従来のキレート樹脂あるいは繊維状やシート状のキレート材では、前述の如くある程度の金属イオン捕捉能を発揮するが、被処理液中に少なからず混入している不溶性夾雑物に対する除去までは期待されておらず、そのため、それら不溶性夾雑物を除去して被処理液を十分に清浄化するには、キレート樹脂等による金属イオン除去の前あるいは後で被処理液中の不溶性夾雑物を除去しなければならず、確実な清浄化効果を得るには少なくとも2工程の処理が必要となる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

こうした状況の下で本発明者らは、金属イオンや類金属イオン、或いはそれらの化合物に対して優れた捕捉性能を有している他、焼却処理などが容易でしかも簡単かつ安全な方法で安価に製造し得る様なキレート形成性繊維の開発を期してかねてより研究を進めており、かかる研究成果の一環として、綿等の植物性繊維あるいは絹等の動物性繊維の如く、水酸基やアミノ基などの反応性官能基を分子中に有する繊維に、下記一般式（1）で示されるキレート形成官能基を能を有す

るアミン化合物（好ましくはD-グルカミン、N-メチル-D-グルカミンおよびジヒドロキシプロピルアミンなど）、あるいは下記一般式（2）で示されるポリカルボン酸の酸無水物（好ましくはニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物、ジエレントリアミン五酢酸二無水物など）を反応させ、繊維にキレート形成性官能基を導入する技術を開発し、先に特許出願を済ませた。

【0012】

【化3】

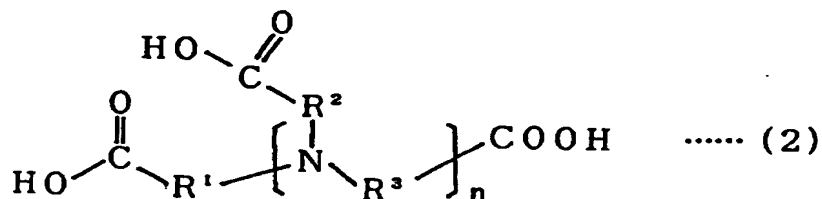


【0013】

〔式中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rは水素原子、（低級）アルキル基またはG（Gは上記と同じ意味を表わし、上記Gと同一若しくは異なる基であってもよい）〕

【0014】

【化4】



【0015】

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1～4の整数を表わす〕

【0016】

上記式（1）で示される官能基を導入したキレート繊維は、類金属イオンやその化合物に対して優れたキレート捕捉能を示し、また上記式（2）で示される官能基を導入したキレート繊維は、銅、亜鉛、ニッケル、コバルトなどの重金属イオンやその化合物に対して優れたキレート捕捉能を示す。

【0017】

そして、上記の如きキレート形成性官能基を繊維分子中に導入したキレート繊維は、従来の粒状キレート樹脂に比べて卓越したキレート捕捉能を有しており、且つその製造も簡単であり、更には繊維としての特殊性を活かして被処理液中に含まれる不溶性夾雑物の除去も同時に行なえることから、応用範囲の拡大が期待される。ところで、キレート繊維を用いて各種イオンを捕捉するフィルターを作製する際には、被処理液の種類、即ちその中に含まれる捕捉対象イオンやその化合物の種類に応じて、夫々最適のキレート形成性官能基を繊維に導入し、その繊維を不織布状、織物状、編物状、紐状などに加工した後、これを更にフィルター状に加工してからフィルター装置内へ組み込まれる。

【0018】

ところが、捕捉対象となるイオンの種類は被処理液の種類によって様々に異なるので、被処理液の種類に応じて様々のキレート形成性官能基を導入したキレート繊維を多種類準備しておかなければならず、また捕捉対象イオンに応じてその都度異なる種類のキレート繊維を選択してフィルター状に加工し、フィルター装置内へ組み込む作業は必ずしも効率的な方法とはいえない。

【0019】

本発明者らはこうした問題点の解消を目的とするもので、様々の捕捉対象イオンに対し、それらに応じた最適のキレート捕捉能を備えたキレート捕捉性フィルターを簡単に製造することのできる方法を確立しようとするものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明に係る製法は、キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維に前記キレート形成性化合物を反応させ、該繊維にキレート形成性を与えるところに要旨がある。

【0021】

上記繊維にキレート形成性官能基を導入するに当たっては、上記繊維分子中の反応性官能基（水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、アミノ基など）に、これらの基との反応性官能基を有するキレート形成性化合物を直接反応させる方法

の他、より反応性の高い架橋剤を介してキレート形成性化合物を反応させることによって、キレート形成性官能基の導入効率を高めることも有効である。

【0022】

本発明の製法を実施する際に使用される好ましいキレート形成性化合物としては、本発明者らが先に開発したキレート繊維の製造に用いられる前記一般式(1)で示されるアミン化合物、具体的には、D-グルカミン、N-メチル-D-グルカミン、ジヒドロキシプロピルアミンなど、或いは前記一般式(2)で示されるポリカルボン酸の酸無水物、具体的には、ニトリロ三酢酸無水物、エチレンジアミン四酢酸二無水物、ジエチレントリアミン五酢酸二無水物などが好ましく用いられる。

【0023】

また他の好ましい方法として、分子中に酸無水物との反応性官能基を有する繊維を使用し、該繊維に、架橋剤として反応性2重結合を有する酸無水物を反応させた後、キレート形成性化合物を反応させる方法も有効であり、この時に使用されるキレート形成性化合物としては、分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基よりなる群から選択される少なくとも1つの基とカルボキシル基とを有する化合物、具体的には、アミノ酸、イミノ二酢酸、イミノ二こはく酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミン三酢酸、エチレンジアミン二こはく酸、チオグコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸などが好ましく使用される。

【0024】

そして、これらの方法によって繊維分子中に導入されるキレート形成性官能基の導入量は、下記式によって求められる導入量で10重量%以上とすることにより、高いキレート捕捉能を有するフィルターを得ることができる。

$$\text{導入量(重量\%)} = \left[\frac{(\text{反応後の繊維重量} - \text{反応前の繊維重量})}{\text{反応前の繊維重量}} \right] \times 100$$

【0025】

また、前記キレート形成性官能基が導入されるベース繊維の種類は特に制限されず、綿や麻等の植物性繊維および絹や羊毛等の動物性繊維に代表される各種の

天然繊維あるいは再生繊維、更にはポリエステル繊維やポリアミド繊維等の各種合成繊維等を任意に選択して使用できるが、中でも特に好ましいのは繊維分子中に水酸基やカルボキシル基、アルデヒド基、アミノ基等の反応性官能基を有している天然繊維である。

【0026】

【発明の実施の形態】

上記の様に本発明では、キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維の反応性官能基に、該官能基との反応性官能基を有するキレート形成性化合物を反応させることによって、該繊維にキレート形成性官能基を導入するものであり、フィルター状に加工された繊維に対し、事後的にキレート形成性官能基の導入を行なう。従って、綿などの繊維が組み込まれた1種類のフィルターを準備しておけば、被処理液中に含まれる捕捉対象イオンやその化合物の種類に応じた最適のキレート形成性官能基を導入することにより、捕捉対象イオンに応じたキレート捕捉能を有するフィルターを容易に得ることができる。

【0027】

即ち本発明の製法であれば、1種のフィルターに対し、用途に応じた最適のキレート形成性化合物を含む薬剤を充満させ、あるいは循環させることによって最適のキレート形成性官能基を簡単に導入することができ、1種のフィルターを、様々の用途に適用可能にすることができる。

【0028】

以下、代表的なキレート形成性官能基の導入法を説明しつつ本発明の特徴を更に明確にする。

【0029】

第1の方法は、分子中に水酸基やアミノ基などの反応性官能基を有する繊維をフィルター状に加工し、該フィルターに、前記式(1)で示されるアミン化合物を含有する処理液を循環もしくは充満させ、繊維分子中に下記式(3)で示されるキレート形成性官能基を導入する方法である。

【0030】

【化5】



【0031】

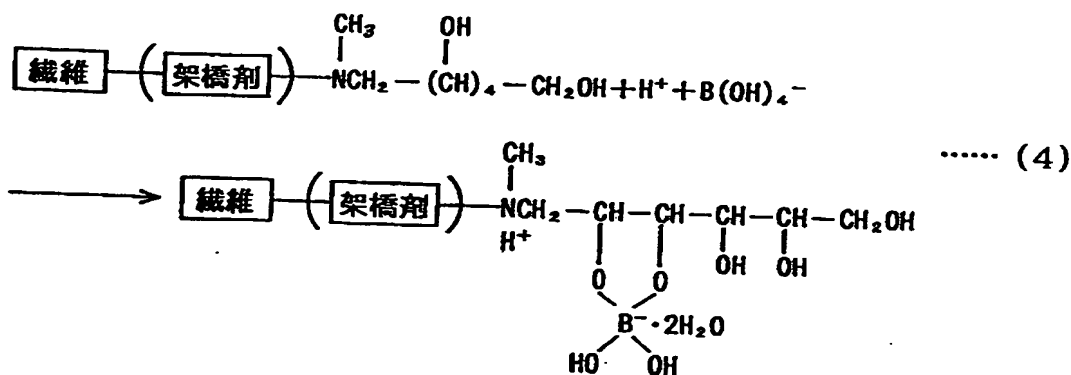
【式中、G、Rは前記式(1)に示したのと同じ】

【0032】

上記式(3)で示されるキレート形成性官能基の導入されたキレート繊維は、類金属イオンに対して優れたキレート捕捉能を有しており、その一例をN-メチル-D-グルカミン残基が導入された繊維フィルターによるホウ素イオンの捕捉を例にとって示すと、下記式(4)のようになる。

【0033】

【化6】



【0034】

即ちこのキレート形成性繊維は、繊維分子中にアミノ基と2個以上のヒドロキシル基とを持った基、とりわけ隣接する炭素に結合した少なくとも2個のヒドロキシル基とを持った基が導入されており、ホウ素などの類金属に対して優れたキレート形成能を示し、それにより類金属を効果的に捕捉する。

【0035】

この様な要件を満たす好ましい基は、前記式(3)として示した通りであり、

該式(3)中、Gは糖アルコール残基または多価アルコール残基を示し、Rは水素原子、(低級)アルキル基または-G (Gは上記と同じ意味を表わし、前記-Gと同一もしくは異なるものであってもよい)を表わし、Rの中でも実用性の高いのは水素または(低級)アルキル基である。上記において(低級)アルキル基としては $C_1 \sim C_6$ のアルキル基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチル基またはエチル基である。

【0036】

上記一般式(3)で示される基の中でも特に好ましいのは、Gが糖アルコール残基または多価アルコール残基、Rが水素原子または(低級)アルキル基である基であり、具体例としては、D-グルカミン、D-ガラクタミン、D-マンノサミン、D-アラビチルアミン、N-メチル-D-グルカミン、N-エチル-D-グルカミン、N-メチル-D-ガラクタミン、N-エチル-D-ガラクタミン、N-メチル-D-マンノサミン、N-エチル-D-アラビチルアミンなどからアミノ基を除いた糖アルコール残基、あるいはジヒドロキシアルキル基が例示されるが、繊維分子への導入の容易性や原料の入手容易性等を考慮して最も好ましいのは、D-グルカミンやN-メチル-D-グルカミンのアミノ基を除いた残基あるいはジヒドロキシプロピル基である。

【0037】

これら類金属キレート形成能を与えるため繊維分子中に導入される基は、繊維分子中の反応性官能基(例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、アルデヒド基、チオール基など)等に直接結合していてもよく、あるいは後述するような架橋結合を介して間接的に結合していても構わない。

【0038】

そして上記類金属キレート形成性官能基を繊維に導入する方法としては、繊維分子が元々有している前述の様な反応性官能基もしくは変性によって導入した反応性官能基に、前記一般式(1)で示されるアミン化合物を直接反応させ、あるいは、該反応性官能基に、分子中にエポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基の如き官能基を2個以上有する化合物を反応させた後、前記式(1)で示されるアミン化合物を反応させる方

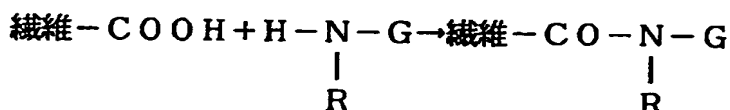
法が採用される。

【0039】

即ち、繊維分子が水酸基やカルボキシル基等を有している場合は、これらの基に前記一般式(1)で示されるアミン化合物を直接反応させ、これを繊維分子にペンダント状に導入することができ、この場合の代表的な反応を例示すると下記の通りである。

【0040】

【化7】



(式中、G、Rは前記と同じ意味を表わす)

【0041】

また繊維分子中の反応性官能基とアミン化合物との反応性が乏しい場合は、繊維に先ず架橋剤を反応させることによって、前記アミン化合物との反応性の高い官能基をペンダント状に導入し、次いでこの官能基に前記アミン化合物を反応させることによって、類金属キレート形成能を有する基をペンダント状に導入することができる。特に後者の方法を採用すれば、繊維に対する架橋剤やアミン化合物の使用量を調整することによって、使用目的に応じた類金属捕捉能(即ち、類金属キレート形成能を有する基の導入量)を任意に制御することができるので好ましい。

【0042】

ここで用いられる好ましい架橋剤としては、エポキシ基、反応性二重結合、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボキシル基、イソシアネート基などを2個以上、好ましくは2個有する化合物が挙げられ、好ましい架橋剤の具体例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルソルベート、エピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテ

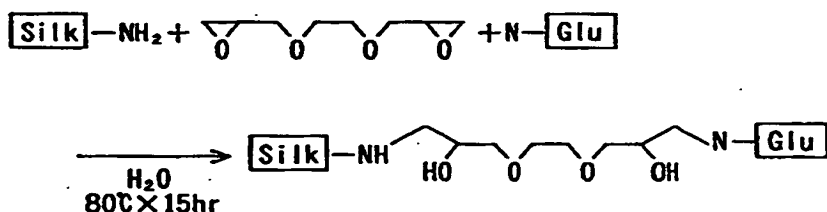
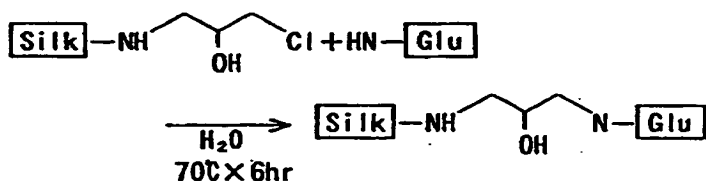
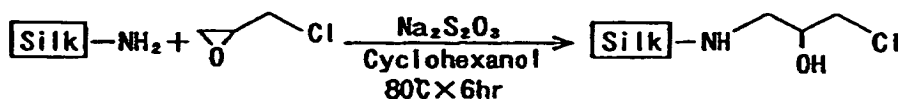
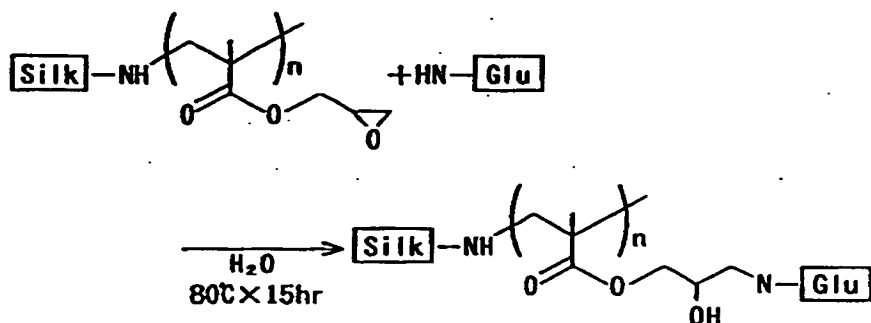
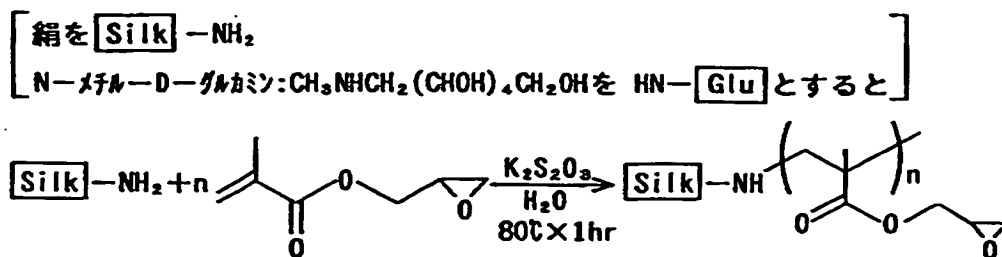
ル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、マレイン酸、こはく酸、アジピン酸、グリオキザール、グリオキシル酸、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが例示され、中でも特に好ましいのはグリシジルメタクリレート、エピクロルヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテル等である。

【0043】

上記の様な架橋剤を用いてアミン化合物を導入する際の具体的な反応を例示すると、次の通りである。

【0044】

【化 8】



【0045】

これらの架橋剤を用いて、フィルターを構成する繊維に類金属キレート形成能を有する基を導入する際の反応は特に制限されないが、好ましい方法を挙げると

、フィルター状に加工された繊維に、前記架橋剤を水あるいはN, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶解し、必要により反応触媒、乳化剤等を併用し、60~100℃程度で30分~数十時間程度接触させて反応させる方法であり、この反応により、架橋剤がフィルターを構成する繊維分子中の反応性官能基（例えば、ヒドロキシル基やアミノ基など）と反応して繊維と結合し、前記式（1）で示した様なアミン化合物と容易に反応する官能基を繊維分子中に導入することができる。次いで、該官能基を導入した繊維と前記アミン化合物を、水やN, N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶かした溶液を、必要により反応触媒の併用の基で60~100℃×30分~数十時間程度接触させて反応させると、上記アミン化合物のアミノ基が架橋剤の反応性官能基（例えばエポキシ基やハロゲン基など）と反応し、前記式（3）で示される類金属キレート形成能を有する基が繊維分子中にペンダント状に導入されたフィルターが得られる。

【0046】

この反応は、上記の様に通常は逐次的に行なわれるが、反応系によっては架橋剤とアミン化合物を同時にフィルターと接触させ、該フィルターを構成する繊維に対して同時並行的に反応させることも可能である。

【0047】

フィルターを構成する繊維にキレート形成性官能基を導入する次の方法は、前記一般式（2）で示されるキレート形成性化合物を反応させる方法であり、この方法によって導入されるアシル基は、その中に存在する窒素やカルボン酸が銅、亜鉛、ニッケル、コバルト等の重金属イオンに対して優れたキレート捕捉能を発揮する。

【0048】

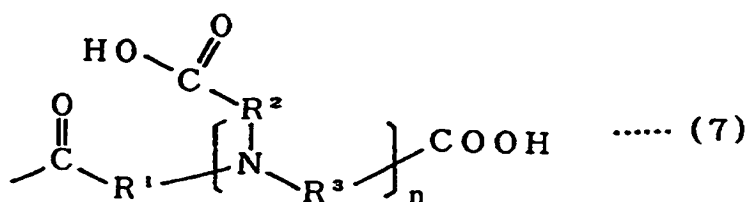
該一般式（2）の $R^1 \sim R^3$ で示される低級アルキレン基としては、 $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基が挙げられるが、中でも特に好ましいのはメチレン、エチレン、プロピレンである。また繰り返し数 n として特に好ましいのは1または2である。

【0049】

そして分子中に上記アミノ化合物との反応性官能基を有する繊維が組み込まれたフィルターに、前記一般式(2)で示されるポリカルボン酸の酸無水物を反応させると、該繊維分子中に一般式(7)で示されるアシル基がペンダント状に導入されるが、

【0050】

【化9】



【0051】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は低級アルキレン基、 n は1~4の整数を表わす]
該アシル基中のカルボン酸は金属イオンとのキレート反応性が非常に高く、従って該アシル基の導入された繊維を用いて金属イオンを含む被処理液を処理すると、その中に含まれる金属イオンは金属キレートを形成して効率よく捕捉される。

【0052】

前記式(2)で示されるポリカルボン酸の酸無水物の好ましい具体例としては、ニトリロ三酢酸・無水物(NTA無水物)、エチレンジアミン四酢酸・二無水物(EDTA・二無水物)、エチレンジアミン四酢酸・一無水物(EDTA・一無水物)、ジエチレントリアミン五酢酸・二無水物(DTPA・二無水物)、ジエチレントリアミン五酢酸・一無水物(DTPA・一無水物)等が例示されるが、中でも特に好ましいのは、NTA無水物、EDTA・二無水物、DTPA・二無水物である。

【0053】

そして、これらの酸無水物をN、N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶解し、例えば60~100℃程度でフィルターと30分~数時間程度反応させると、酸無水物基がフィルターを構成する繊維分子中の

反応性官能基（例えば水酸基やアミノ基など）と反応して結合し、前記アシル基からなるキレート形成性官能基ががペンダント状に導入され、金属イオンに対して選択的吸着性に優れたフィルターを得ることができる。

【0054】

フィルターを構成する繊維分子中に反応性官能基が存在しない場合は、該フィルター状に加工した繊維に酸化、グラフト重合など任意の手段で先ず反応性官能基を導入してから、前記ポリカルボン酸の無水物を反応させればよく、また反応性官能基が存在する場合でも、上記ポリカルボン酸の無水物との反応性が低い場合は、反応性の高い反応性官能基を導入してから前記ポリカルボン酸無水物と反応させることも有効である。

【0055】

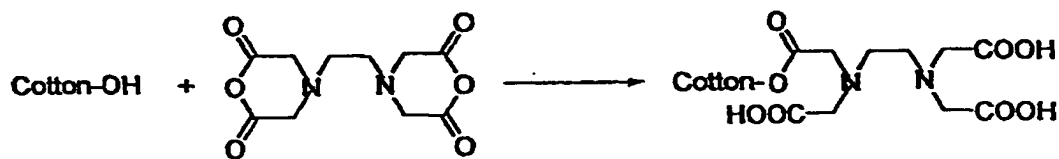
上記アシル基の導入反応を、綿あるいは絹とエチレンジアミン四酢酸・二無水物との反応を例にとって模式的に示すと、下記の通りである。

【0056】

（綿の場合）

【0057】

【化10】

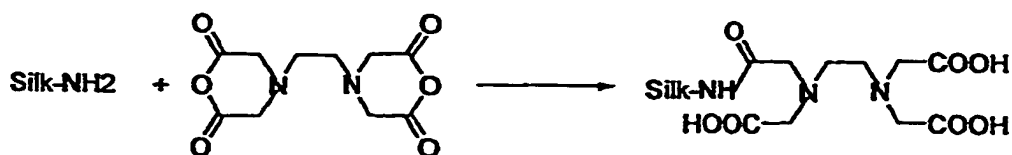


【0058】

（絹の場合）

【0059】

【化11】



【0060】

尚上記では、繊維分子中の水酸基またはアミノ基に前記ポリカルボン酸無水物を反応させる場合を代表的に示したが、 $=NH$ 、 $-SH$ その他の反応性官能基を利用して前記アシル基を導入する場合も、同様に考えればよい。

【0061】

かくして、フィルターを構成する繊維分子中に前記一般式(7)で示されるアシル基を導入することによって、中性付近はもとより低pH域においても、また金属イオン濃度の低い被処理水に適用した場合でも、優れた重金属イオン選択吸着活性を示し、優れた捕捉効果を有するフィルターを得ることができる。

【0062】

上記キレート形成性官能基を導入したフィルターの捕捉対象となる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄など、または希土類元素であるスカンジウム、イットリウム、およびランタノイド系に属するランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムなど、更には放射性元素であるテクネチウム、プロメチウム、フランシウム、ラジウム、ウラン、プルトニウム、セシウムなどが例示される。

【0063】

キレート捕捉能を有するフィルターのもう一つの方法は、分子中に酸無水物と反応性官能基を有する繊維を使用し、フィルターを構成する該繊維に、架橋剤として反応性2重結合を有する酸無水物を反応させた後、キレート形成性化合物を反応させる方法である。

【0064】

この方法によれば、前述の如く反応性2重結合を有する酸無水物を、フィルター状に加工した繊維分子内の反応性官能基と反応させることによって、繊維分子中に反応性2重結合を導入し、該反応性2重結合に金属キレート形成性化合物を反応させることによって、フィルターに金属キレート形成能が与えられる。

【0065】

ここで用いられる反応性2重結合を有する酸無水物としては、分子中に酸無水物基と反応性2重結合を共に有する化合物であればその種類の如何は問わないが、好ましい具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、無水シトラコン酸、マレイン化メチルシクロヘキセン四塩基酸無水物、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、無水クロトン酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸などが挙げられる。これらの中でも特に好ましいのは、二塩基酸の分子内無水物であり、繊維分子へ導入する際の反応効率やコスト等を考慮して特に好ましいのは無水マレイン酸と無水イタコン酸である。

【0066】

これらの反応性2重結合を有する酸無水物とフィルター状に加工した前記繊維を、例えばN, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒中で、必要により反応触媒を用いて例えば60~100℃程度で30分~数時間接触させると、フィルターを構成する繊維分子中の反応性官能基が酸無水物基と反応して結合し、反応性2重結合を有する基が繊維分子中に導入される。

【0067】

そして、該反応性2重結合の導入されたフィルター構成繊維にキレート形成性化合物を反応させると、該キレート形成性化合物が繊維分子中にペンダント状に導入され、繊維に金属キレート形成能が付与される。

【0068】

ここでキレート形成性化合物としては、分子中に反応性2重結合との反応性を有する官能基を有する化合物が用いられる。反応性2重結合との反応性を有する官能基として特に好ましいのは、アミノ基、イミノ基、チオール基であり、これらの基は、上記反応性2重結合と容易に反応すると共に、それら基の中のNやSが、共存するカルボキシル基と共に金属キレート形成能を発揮する。

【0069】

なお上記2重結合を有する酸無水物がフィルターを構成する繊維分子中に導入される際に、開環により1つのカルボキシル基が生成し、これがNやSと共にキレート形成能を発揮するので、上記キレート形成性化合物自身にカルボキシル基の存在を必須とするものではないが、キレート形成能は同一分子内に共存するNやSとカルボキシル基との相互作用によってより効果的に発揮されるので、好ましくは、分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基の1種以上とカルボキシル基を共に有する化合物を、キレート形成性化合物として使用することが望ましい。

【0070】

ここで用いられる分子中にアミノ基、イミノ基、チオール基の1種以上とカルボキシル基を有するキレート形成性化合物の具体例としては、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸などのアミノ酸、イミノ二酢酸、イミノニコはく酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニコはく酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、メルカプトプロピオン酸などが例示されるが、これらの中でも特に好ましいのはイミノ二酢酸、チオリンゴ酸である。

【0071】

上記キレート形成性化合物を、2重結合を有する酸無水物が導入された前記フィルター構成繊維に反応させる方法は特に制限されないが、通常は、該繊維が組み込まれたフィルターに、金属キレート形成性化合物を水あるいはN, N'-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド等の極性溶媒に溶解し、必要により反応触媒を加えた処理液と、例えば10~100℃程度で30分~数十時間接触させて反応させる方法であり、この反応により、フィルターを構成する繊維分子中に導入された反応性2重結合に上記アミノ基、イミノ基またはチオール基が反応し、キレート形成性基がフィルターを構成する繊維分子中にペンダント状に導入される。

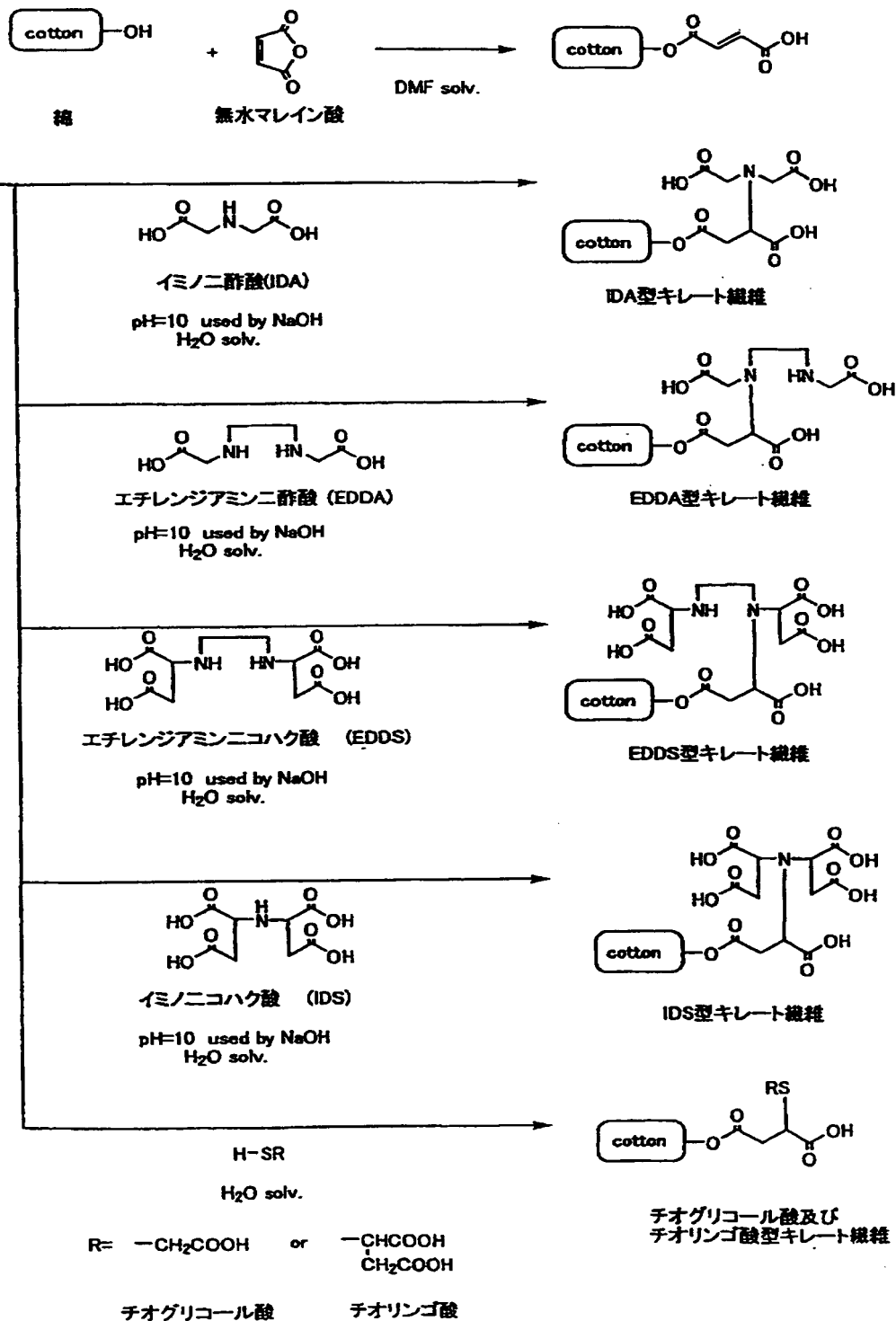
【0072】

こうした反応の代表例を、繊維として綿、酸無水物として無水マレイン酸、キレート形成性化合物としてイミノ二酢酸、エチレンジアミン二酢酸、エチレンジアミンニコはく酸、イミノニコはく酸、チオグリコール酸またはチオリンゴ酸を

用いた場合について具体的に示すと、下記式に示す通りである。

【0073】

【化12】



【0074】

なお上記式では、繊維分子中のヒドロキシル基に酸無水物を反応させる場合を代表的に示したが、アミノ基、イミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、アリジニル基、チオール基などの他の反応性官能基を利用する場合も同様に考えればよい。

【0075】

上記の様にして酸無水物基を介してキレート形成性官能基が導入されたフィルターの捕捉対象となる金属としては、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉄など、または希土類元素であるスカンジウム、イットリウム、およびランタノイド系に属するランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、イッテルビウムなど、更には放射性元素であるテクネチウム、プロメチウム、フランシウム、ラジウム、ウラン、プルトニウム、セシウムなどが例示される。

【0076】

本発明においてフィルターを構成する繊維に導入される前記キレート形成性官能基の導入量は、ベース繊維分子中の反応性官能基の量やキレート形成性化合物の使用量、或いは架橋剤の使用量、更にはそれらの導入反応条件などによって任意に調整できるが、繊維に十分なキレート捕捉能を与えるには、下記式によって計算される導入量が10重量%程度以上、より好ましくは20重量%程度以上となる様に調整することが望ましい。

導入量(重量%)

$$= \left[\frac{(\text{置換基導入後の繊維重量} - \text{置換基導入前の繊維重量})}{\text{置換基導入前の繊維重量}} \right] \times 100$$

(ただし導入量とは、キレート形成性官能基を表わす)

【0077】

キレート捕捉能を高めるうえでは、上記導入量は高い程好ましく、従って導入量の上限は特に規定されないが、導入量が高くなり過ぎると置換基導入繊維の結晶性が高くなって繊維が脆弱になる傾向があるので、類金属捕捉材としての実用

性や経済性などを総合的に考慮すると、導入量は130重量%程度以下、より好ましくは80重量%程度以下に抑えることが望ましい。ただし、用途等によっては、150～200重量%といった高レベルの導入量とすることにより、キレート捕捉能を高めることも可能である。

【0078】

キレート形成能が付与されるベース繊維の種類は特に制限されず、例えば綿、麻などを始めとする種々の植物繊維；絹、羊毛などを始めとする種々の動物性繊維；ビスコースレーヨン、アセテートなどを始めとする種々の再生繊維；ポリアミド、アクリル、ポリエステルなどを始めとする様々の合成繊維を使用することができ、これらの繊維は必要に応じて各種の変性を加えたものであっても構わない。

【0079】

これらベース繊維の中でも特に好ましいのは、繊維分子中にヒドロキシル基やアミノ基等の反応性官能基を有する植物性繊維や動物性繊維、再生繊維であり、これらの繊維であれば、該繊維分子中の反応性官能基を利用して前述の様な金属キレート形成能を持った基を容易に導入することができるので好ましい。もっとも、原料繊維自体が反応性官能基を有していない場合であっても、これを酸化など任意の手段で変性し、或いは架橋剤を介してより反応性の高い官能基を導入し、この官能基を利用して前述の様な基を導入することも可能である。

【0080】

ここで用いられる繊維の性状にも特に制限がなく、長繊維のマルチフィラメント、短繊維の紡績糸、あるいはこれらを織物状や編物状に製織若しくは製編した布帛、更には不織布であってもよく、2種以上の繊維を複合もしくは混紡した繊維や織・編物を使用することも勿論有効である。また木材パルプや紙、更には木材片や木材チップ、薄板などを使用することも可能である。

【0081】

また、フィルターの構成自体も格別特殊なものではなく、その用途に応じて任意の繊維間隙間を有する織・編物もしくは不織布からなる単層もしくは複層構造のマット状に成形して適当な支持体に組み付けた構造、あるいは通液性支持筒の

外周側に紐状の繊維を綾巻状に複数層巻回した構造、または同繊維からなる織・編物もしくは不織布シートをブリーツ状に折り曲げて支持部材に装着した構造、同繊維を用いて作製した織・編物や不織布を袋状に成形したバグフィルタータイプなど、公知の全てのフィルターと同様に成形できる。

【0082】

上記繊維をフィルター状に加工してから、通常はこれをフィルター装置内に組み込み、前述した様な様々のキレート形成性化合物を含む処理液を循環・接触させ、あるいはフィルターを該処理液に浸した状態で必要により適度の温度に加熱処理することによって、フィルターを構成する繊維分子内に前述のキレート形成性官能基が導入され、キレート捕捉能と不溶性夾雑物捕捉能を併せ持ったフィルターを得ることができる。

【0083】

従って、被処理液に含まれる不溶性夾雑物の大きさに応じた網目サイズとなる様に繊維密度を調整したフィルターを使用すれば、被処理液が該フィルターを通過する際に、該被処理液中に含まれるイオンがキレート形成性官能基によって捕捉されると共に、不溶性夾雑物は該フィルターの網目によって通過を阻止され、処理液から同時に除去されて清浄化される。

【0084】

このとき、使用するキレート形成性繊維の太さや織・編密度、積層数や積層密度などを調整し、また紐状のキレート形成性繊維を複数層に巻回してフィルターとする場合は、巻回の密度や層厚、巻回張力などを調整することによって、繊維間隙間を任意に調整できるので、被処理液体中に混入している不溶性夾雑物の粒径に応じて該繊維間隙間を調整すれば、必要に応じた清浄化性能のフィルターを得ることができる。

【0085】

【実施例】

次に本発明の実施例を示すが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0086】

実施例 1

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称孔径 $1\ \mu\text{m}$ ）を、ポリプロピレン製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-000」）に装着し、これに、グリシジルメタクリレート $53.6\ \text{g}$ 、非イオン界面活性剤（第一工業製薬社製、商品名「ノイゲンEA126」） $2.7\ \text{g}$ 、非イオン界面活性剤（日本油脂社製、商品名「ノニオンOT-221」） $2.7\ \text{g}$ 、 $31\%\ \text{H}_2\text{O}_2$ 水 $5.8\ \text{g}$ 、 0.5% 二酸化チオ尿素水溶液 $471.2\ \text{g}$ を、蒸留水 $7000\ \text{ml}$ に溶解した溶液を、循環ポンプを用いて $15\ \text{リットル/分}$ の流速で $60^\circ\text{C} \times 1\ \text{時間}$ 循環させ、綿紡績糸分子中にグリシジルメタクリレートをグラフトさせ、次いで反応液を排出した後、蒸留水 $3000\ \text{ml}$ を循環させて洗浄した。

【0087】

次に、蒸留水 $3000\ \text{ml}$ に N-メチル-D-グルカミン $1500\ \text{g}$ を溶解させた溶液を、グリシジルメタクリレートをグラフトさせた前記フィルターに 80°C で $2\ \text{時間}$ 循環させ、フィルターを構成する綿紡績糸に類金属キレート形成性官能基を導入し、その後蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返して類金属キレート形成性フィルターを得た。

【0088】

この類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を $10\ \text{ppm}$ に調整した溶液 $10\ \text{リットル}$ に、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 $2.01\ \text{g}$ を分散させた試験液を $15\ \text{リットル/分}$ の流速で 25°C で $30\ \text{分間}$ 循環させた。

【0089】

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、 $1\ \text{ppm}$ 以下に低減していることが確認された。また該試験液 $1\ \text{リットル}$ を孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、 96% であることが確認された。

【0090】

実施例2

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、酸化ゲルマニウムをアルカリ溶解させた後、中性にしてゲルマニウム濃度を10ppmに調整した溶液10リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10 μ mの二酸化珪素微粉末1.98gを分散させた試験液を、15リットル/分の流速で25℃×30分間循環させた。

【0091】

その後、試験液のゲルマニウム濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1 μ mのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

【0092】

実施例3

上記実施例1と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、前記ポリプロピレン製ハウジングに装着し、三酸化ひ素をアルカリ溶解させてひ素濃度を10ppmに調整溶液5リットルに、不溶性夾雑物として平均粒径10 μ mの二酸化珪素微粉末1.04gを分散させた試験液を、15リットル/分の流速で25℃で30分間循環させた。

【0093】

その後、試験液のひ素濃度を定量したところ、1ppm以下に低減していることが確認された。また該試験液1リットルを孔径0.1 μ mのメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、97%であることが確認された。

【0094】

実施例4

上記実施例1において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をブリーツ状に成型したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TC-1」

：公称孔径 $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した以外は実施例 1 と同様にして類金属キレート形成性フィルターを得た。

【0095】

得られた類金属キレート形成性フィルター素材を、前記と同じポリプロピレン製ハウジングに装着し、硼酸を蒸留水に溶解して硼素濃度を $10\ \text{ppm}$ に調整した溶液 $10\ \text{リットル}$ に、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 $1.89\ \text{g}$ を分散させた試験液を $15\ \text{リットル/分}$ の流速で 25°C で $30\ \text{分間}$ 循環させた。

【0096】

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、 $1\ \text{ppm}$ 以下に低減していることが確認された。また該試験液 $1\ \text{リットル}$ を孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、 97% であることが確認された。

【0097】

実施例 5

上記実施例 1 と同様にして得た類金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」）に装着し、これに、硼素濃度 $35\ \text{ppm}$ のエンジンオイル $2\ \text{リットル}$ に、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 $0.46\ \text{g}$ を分散させた試験液を、 $1\ \text{リットル/分}$ の流速で $25^\circ\text{C} \times 30\ \text{分間}$ 循環させた。

【0098】

その後、試験液の硼素濃度を定量したところ、 $1\ \text{ppm}$ 以下に低減していることが確認された。また該試験液 $1\ \text{リットル}$ をミネラルスピレットで希釈した後、孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、 95% であることが確認された。

【0099】

実施例 6

綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製、商品名「TCW-1-CSS」：公称

孔径 $1\mu\text{m}$)を、ステンレス製ハウジング(アドバンテック東洋社製、商品名「1TS」)に装着し、これに、エチレンジアミン四酢酸・2無水物 177g をN, N'-ジメチルホルムアミド 1000ml に 80°C で加熱溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15リットル/分 の流速で $80^\circ\text{C}\times 6\text{時間}$ 循環させた。次いで反応液を排出した後、蒸留水 3000ml を循環させながら、アンモニア水を用いてpHを約10に調整してから約1時間循環することにより、未反応のエチレンジアミン四酢酸を溶解し、更に蒸留水を用いて洗浄水が中性になるまで循環・排水を繰り返した。その後、0.1規定の硫酸水溶液 3000ml を1時間循環した後、蒸留水を用いて洗浄水が中性になるまで循環・排水を繰り返し、金属キレート形成性フィルターを得た。

【0100】

この金属キレート形成性フィルターを、ポリプロピレン製ハウジング(アドバンテック東洋社製商品名「1PP-1-000」)に装着し、Cu, Zn, Ni, Coを各々約 50ppm 含み、pH5に調製した希硫酸水溶液 10リットル に、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 2.21g を分散させた試験液を、 15リットル/分 の流速で $25^\circ\text{C}\times 30\text{分間}$ 循環させた。

【0101】

その後、試験液中に残存した Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度を定量したところ、いずれも 1ppm 以下となっていることが確認された。また、該試験液 1リットル を孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し、残存する二酸化珪素を定量することによってその除去率を求めたところ、 98% であることが確認された。

【0102】

実施例7

上記実施例6において、エチレンジアミン四酢酸・2無水物に代えてニトリロ三酢酸・無水物 177g を使用した以外は実施例1と同様にして、金属キレート形成性フィルターを得た。得られた金属キレート形成性フィルターを用いて実施例1と同様の試験を行なったところ、 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度はいずれも 1ppm 以下となっており、二酸化珪素の除去率は 98%

であることが確認された。

【0103】

実施例 8

上記実施例 6 において、綿製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻き状に巻回したカートリッジフィルターに代えて、セルロース繊維ろ紙をプリーツ状に成形したカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社製商品名「TC-1」：公称孔径 $1\ \mu\text{m}$ ）を使用した以外は実施例 1 と同様にして、金属キレート形成性フィルターを得た。得られた金属キレート形成性フィルターを用いて実施例 1 と同様の試験を行なったところ、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} の各金属イオン濃度はいずれも $1\ \text{ppm}$ 以下となっており、二酸化珪素の除去率は 97% であることが確認された。

【0104】

実施例 9

上記実施例 6 と同様にして得た金属キレート形成性フィルターを、ステンレス製ハウジング（アドバンテック東洋社製、商品名「ITS」）に装着し、 Ni を $1300\ \text{ppb}$ 、 Cu を $30\ \text{ppb}$ 、 Fe を $460\ \text{ppb}$ 含有するパーム硬化油 2 リットルを 60°C に加温して融かし、更に不溶性夾雑物として平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 $0.51\ \text{g}$ を分散させた試験液を、1 リットル/分の流速で 60°C で 5 分間循環させた。

【0105】

その後、パーム油中の各金属残存量を測定したところ、 Ni は $10\ \text{ppb}$ 以下、 Cu と Fe はいずれも $5\ \text{ppb}$ 以下に低減していた。また、該試験液 $500\ \text{ml}$ をトリクロルエチレンで希釈した後、孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターに通し、残存する二酸化珪素量を定量することによってその除去率を求めたところ、 94% であることが確認された。

【0106】

実施例 10

コットン製の紡績糸をステンレス製のコア材に綾巻状に巻回した市販のカートリッジフィルター（アドバンテック社製商品名「TCW-1-CSS」：公称

孔径 $1\mu\text{m}$)を、ステンレス製ハウジング(アドバンティック東洋社製、商品名「1TS」)に装着し、これに、無水マレイン酸 1000g をN,N-ジメチルホルムアミド 1000ml に溶解した溶液を、循環ポンプを用いて 15リットル/分 の流速で 80°C で 10 時間循環させ、コットン紡績糸分子中に反応性二重結合を導入し、次いで反応液を排出した後、アセトン 30% 水溶液 3000ml と蒸留水 3000ml を順に循環させて洗浄した。

【0107】

次に、蒸留水 2000ml にイミノ二酢酸(金属キレート形成性化合物) 500g を加え、水酸化ナトリウムを用いて $\text{pH}10$ に調整した溶液を、反応性二重結合を導入した前記フィルターに 25°C で 15 時間循環させ、フィルターを構成するコットン紡績糸に金属キレート形成性官能基を導入し、次いで蒸留水を用いて洗浄液が中性になるまで循環・廃液を繰り返し、金属キレート形成性フィルターを得た。

【0108】

該金属キレート形成性フィルターを、ポリプロピレン製ハウジング(アドバンティック東洋社製、商品名「1PP-1-FS-000」)に装着し、Cu, Zn, Ni, Coを各々約 50ppm 含有し、 $\text{pH}3$ に調整した希硫酸水溶液 10リットル に、不溶性夾雑物として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の二酸化珪素微粉末 1.56g を分散させた試験液を、 15リットル/分 の流速で 25°C で 30 分間循環させた。

【0109】

その後、試験液中に残存した Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} の各金属イオン濃度を定量したところ、いずれも 1ppm 以下となっていることが確認された。また該試験液 1リットル を孔径 $0.1\mu\text{m}$ のメンブランフィルターに通し、残存する二酸化珪素量を測定することによってその除去率を求めたところ、 97% であることが確認された。

【0110】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、少なくともキレート形成性化合物との反応性官能基を有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該フィルターを構成

する繊維分子中に任意のキレート形成性官能基を導入する方法を採用しており、フィルター状に加工した後にキレート形成性官能基の種類を任意に変更でき、キレート捕捉処理のされていない単一種類の一つのフィルターを用いて、被処理液の捕捉対象物の種類に応じて最適のキレート捕捉性フィルターを容易に得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 様々の捕捉対象イオンに対し、それらに応じた最適のキレート捕捉能を備えたキレート捕捉性フィルターを簡単に製造することのできる方法確立すること。

【解決手段】 キレート形成性化合物との反応性官能基を分子中に有する繊維をフィルター状に加工した状態で、該繊維に前記キレート形成性化合物を反応させ、該繊維にキレート形成性を与え、キレート捕捉性フィルターを製造する。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

592211194

【住所又は居所】

大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】

キレスト株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

596148629

【住所又は居所】

大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

【氏名又は名称】

中部キレスト株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100067828

【住所又は居所】

大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本
町ビル

【氏名又は名称】

小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】

100075409

【住所又は居所】

大阪市西区靱本町2丁目3番2号 住生なにわ筋本
町ビル 三協国際特許事務所

【氏名又は名称】

植木 久一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [592211194]

1. 変更年月日	1996年10月15日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号
氏 名	キレスト株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[596148629]

1. 変更年月日

1996年10月15日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪市阿倍野区旭町1丁目2番7-1102号

氏 名

中部キレスト株式会社